

Title	キラル側鎖を有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の溶媒依存性らせん反転の構造解明
Author(s)	長田, 裕也
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2018), 2017: 52-52
Issue Date	2018-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/230752
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

キラル側鎖を有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の溶媒依存性らせん反転の機構解明

Elucidation of the Mechanism of Solvent-dependent Helix Inversion of
Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s with Chiral Side Chains

京都大学 工学研究科 合成・生物化学専攻 長田裕也

研究成果概要

生体内に存在する DNA やタンパク質といった生体高分子にもらせん構造は数多く存在し、様々な生体機能を発現するために重要や役割を果たしている。一般にこれら生体高分子のらせん構造は、左巻きあるいは右巻きのどちらかに定まっており、例えば DNA の二重らせん構造や、タンパク質を構成する α ヘリックス構造は右巻き構造を有しており、右巻き左巻きが入れ替わることはほとんど無い。一方で合成高分子の場合では、溶解させる溶媒の種類によってらせん構造が右巻き／左巻きと反転する場合があることが明らかにされつつあるものの、溶媒の種類によって、何故らせん構造が反転するのかという原理については全く明らかになっておらず、新たな機能性材料開発に向けて大きな課題となっていた。

本研究では、まず(R)-2-オクチルオキシメチル基を側鎖に有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)について、分子動力学計算による分子モデル構築を行った。計算には BIOVIA Materials Studio を用い、分子力場として COMPASS II を用いた。まず繰り返しユニットについてコンフォメーション解析を行い、安定配座を組み合わせることで右巻き／左巻き構造ポリマーの分子モデルを構築し、さらにポリマー全体について同じ力場を用いて構造最適化を行った。続いて、右巻き／左巻き構造を有するポリマー溶液に対して小角中性子散乱を行い、分子モデルに基づいた散乱パターンのシミュレーションと比較することで、右巻き／左巻き構造を持つ合成らせん高分子の構造の推定に至った。

解析の結果、溶液中で高分子が周囲との相互作用を持たないときには側鎖がコンパクトに縮まり左巻き構造をとることが分かった。一方、適切な溶媒を用いることで側鎖が外側に引き出された場合には右巻き構造をとることが明らかになった。この成果は小角散乱測定と計算科学的手法の組み合わせによって、合成らせん高分子の側鎖コンフォメーションを含めた詳細な構造を明らかにした初めての例であり、らせん反転の機構に溶媒と高分子の側鎖との相互作用が、深く関わっていることを明確に示した初めての結果である。

発表論文(謝辞あり)

“Elucidating the Solvent Effect on the Switch of the Helicity of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s: A Conformational Analysis by Small-Angle Neutron Scattering”

Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Suginome, Sota Sato, Masaaki Sugiyama, Lionel Porcar, Anne Martel, Rintaro Inoue, and Nobuhiro Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **8**, in press.

DOI: 10.1021/jacs.7b11626